

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-169523

(43)Date of publication of application : 30.06.1997

(51)Int.Cl.

C01G 49/00

B01J 2/04

H01F 1/34

(21)Application number : 07-335023

(71)Applicant : NKK CORP
KOKAN KOGYO KK
IROX N K K:KK

(22)Date of filing : 22.12.1995

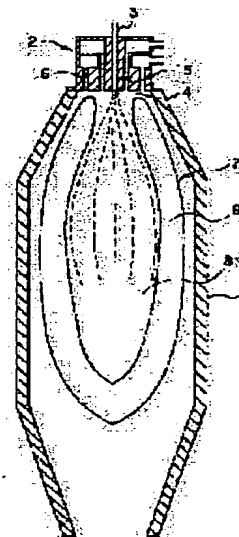
(72)Inventor : SHIBUYA YOSHIKI
INOUE TATSUO
SAKAGUCHI HIROSHI

(54) CONJUGATE IRON OXIDE FINE PARTICULATES AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain large and uniform particle size and improve magnetic property by spraying a specific conjugate chloride aq. solution into the center of burning point.

SOLUTION: The conjugate chloride aq. solution is obtained by adding hydrochloric acid into a mixed solution of an iron chloride aq. solution with a metallic chloride aq. solution of ≥ 1 kinds of Mn, Zn, Ni and copper. Burning flame 7, which has a reducing atmosphere in the inside part 8 and a oxidizing atmosphere in the outside part 9, is formed in a furnace casing by supplying a strong reducing gas containing $\geq 40\%$ hydrogen to a combustion gas passage 5 of a burner 2 and air exceeding the theoretical quantity of combustion air to a combustion air passage 6 to burn. The conjugate chloride aq. solution is sprayed to the center of the burning flame 7 through a passage 3 and a spray nozzle 4 and the resultant mixed flow of particulates, the combustion gas and a reaction product gas is cooled to $400-600^\circ\text{C}$ by blowing air for diluting and cooling and is solid-liquid separated to obtain the conjugate iron oxide particulates $\geq 0.1\ \mu\text{m}$ in the average particle diameter and $\geq 70\%$ in the ratio of the saturation magnetization of the particulates to the saturation magnetization of ferrite obtained by sintering the particulates.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office



11-11-11

11-11-11

11-11-11

11-11-11

11-11-11

11-11-11

11-11-11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169523

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 49/00			C 0 1 G 49/00	A B H
B 0 1 J 2/04			B 0 1 J 2/04	
H 0 1 F 1/34			H 0 1 F 1/34	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-335023

(22) 出願日 平成7年(1995)12月22日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(71) 出願人 000168528

鋼管鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

(71) 出願人 591057429

株式会社アイロックスエヌケーケー

東京都千代田区神田錦町2丁目11番地 N

KFビル

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

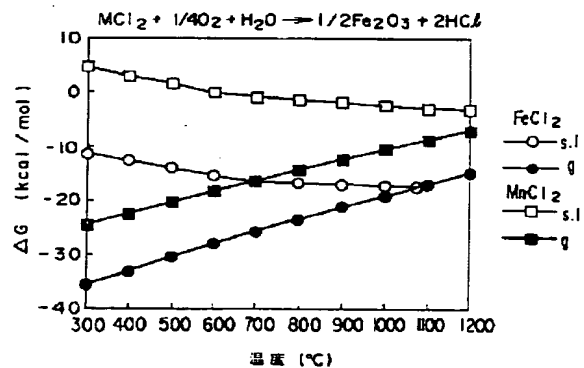
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合酸化鉄微粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 磁気特性が良好でしかも、粒度が大きくかつ均一な複合酸化鉄微粒子およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 水素を含む強還元性燃料ガスを内側部から、理論燃焼空気量より過剰な量の燃焼用空気をその外側から噴射するバーナーによって燃焼炎を形成し、この燃焼炎の中心に、この燃焼炎の方向と実質的に同方向に塩酸を添加した混合塩化物水溶液を噴霧する。この際に還元性の燃焼炎内側部で完全に気相の塩化物を形成し、その外側で気相成長により複合酸化物を形成する。生成された微粒子とガスとからなる混合流に希釈冷却用空気を吹き込み、微粒子が流路内壁に付着することを防ぎつつ混合流を回収部へ導入する。400℃以上600℃以下の範囲の温度で混合流の固気分離を行い、ガス流から微粒子を分離回収する。この複合酸化鉄微粒子は平均粒径が0.1μm以上、飽和磁化比が70%以上である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長により得られた、鉄、ならびにマンガン、亜鉛、ニッケルおよび銅のうち一種または二種以上の金属の複合酸化鉄微粒子であって、平均粒径が0.1 μm 以上であり、その微粒子の飽和磁化値の、その微粒子を焼結して得られるフェライトの飽和磁化値に対する比が70%以上であることを特徴とする気相成長複合酸化鉄微粒子。

【請求項2】 塩化鉄水溶液とマンガン、亜鉛、ニッケル、銅のうち一種または二種以上の金属塩化物水溶液とを混合して得られた原料液を噴霧し、噴霧された液滴に燃料ガスの燃焼炎の熱を直接与えることにより酸化反応させるとともに気相成長させて複合酸化鉄微粒子を製造する方法であって、

前記金属塩化物水溶液を所定の割合で混合した後に所定量の塩酸を添加し、混合塩化物水溶液を調整する工程と、

燃料ガスを内側部から噴射し、燃焼用空気をその外側から噴射するバーナーによって燃焼炎を形成するとともに、この燃焼炎の中心に、この燃焼炎の方向と実質的に同方向に前記混合塩化物水溶液を噴霧する工程と、これにより生成した微粒子、燃焼ガス、反応生成ガスからなる混合流に、希釈冷却用空気を吹き込み、微粒子が流路内壁に付着または堆積することを防ぎつつ混合流を回収部へ導入する工程と、

400℃以上600℃以下の範囲の温度で前記混合流の固気分離を行い、ガス流から製品となる微粒子を分離回収する工程と、を具備し、

前記燃料ガスは水素を含む強還元性のガスであり、燃焼用空気量は理論燃焼空気量より過剰であり、燃焼炎および液滴噴霧状態を制御することにより、前記噴霧液滴の水分が燃焼炎の内側の還元性雰囲気の中で実質的に完全に蒸発されて塩化物となり、この塩化物が略完全に蒸発してから燃焼炎の外側の酸化性雰囲気部分に達し、その中の酸素と水蒸気により酸化反応する際に、気相成長によって複合酸化鉄微粒子が生成されることを特徴とする気相成長複合酸化鉄微粒子の製造方法。

【請求項3】 塩化鉄水溶液とマンガン、亜鉛、ニッケル、銅のうち一種または二種以上の金属塩化物水溶液とを混合して得られた原料液を噴霧し、噴霧された液滴に燃料ガスの燃焼炎の熱を直接与えることにより酸化反応させるとともに気相成長させて得られた気相成長複合酸化鉄微粒子であって、

平均粒径が0.1 μm 以上であり、その微粒子の飽和磁化値の、その微粒子を焼結して得られるフェライトの飽和磁化値に対する比が70%以上であることを特徴とする気相成長複合酸化鉄微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はソフトフェライトの

原料として用いられる複合酸化鉄微粒子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 複合酸化鉄を合成する方法として、フェライトを構成する複数の主要金属酸化物をそれぞれ粉末原料として所定の量比で混合した後、800から1000℃の温度で仮焼し粉碎する乾式法が一般的である。

【0003】 しかしこの方法によって得られる複合酸化鉄粉は、(1)粉体原料の均一な混合は不可能であり、さらに仮焼によっても均質に拡散させることは不可能であること、(2)800から1000℃の温度での仮焼にコストがかかること、(3)仮焼後の粉碎に長時間を要し、さらに不純物の混入があること、等の点で古くから問題視されている。

【0004】 これに対して、他の製造方法による複合酸化鉄粉の開発が多数行われてきたが、乾式法に対して均質性を著しく高めた複合酸化鉄粉を十分に低コストで製造することは未だ実現されていない。

【0005】 開発が最も盛んに行われているのは、フェライトを構成する主要金属を塩化物の混合水溶液として、これを原料として噴霧焙焼する方法である(特公昭47-11550号)。この方法は水溶液の状態で混合するものであるから、得られる粉末は完全に均質な複合酸化鉄であるはずであり、またコストもかなり低くなることが予想されたため、多大な期待が寄せられた。

【0006】 しかし、この方法においては、鉄、マンガン、マグネシウム、ニッケルなど塩化物の蒸気分圧が低い金属元素の酸化物で構成されたフェライトは複合化されるが、亜鉛のように塩化物の蒸気分圧が高い成分はフェライトの重要な成分でありながら複合化されなかった。

【0007】 そこでこの方法を進化させ、高温のガスと噴霧あるいは焙焼粉の流れる方向を同じにすることにより塩化物の蒸気分圧が高い亜鉛を複合酸化鉄粉に取り込めることが見出されている(特開平1-192708号、特開平3-40921号、特開平5-94912号)。

【0008】 これらの方法で亜鉛を取り込むことにより、亜鉛が原料液の量比にしたがった濃度で複合酸化物中に存在することが化学分析によって確認されているが、X線回折によれば、複合酸化物中に塩化物が少なからず存在することも確認された。また亜鉛に限らず、銅やマンガンの塩化物も複合酸化物中に確認されることが多かった。

【0009】 このような残留塩素分は高温処理することによって除去できることが開示されているが(特開平2-271923号、特開平5-43247号)、この処理は塩化物を蒸発させて除去することを意味しており、塩化物として蒸発した金属成分と、鉄やニッケルなどのほぼ完全に酸化されている金属成分との組成比が狂ってしまう

という問題があった。

【0010】このように還元性のない雰囲気中で強制的に酸化させるという方法では、亜鉛等の複合化しにくい金属成分については、混合塩化物水溶液から直接複合化できる割合が高くないため、これを含まない混合塩化物水溶液を噴霧焙焼した後に亜鉛等の酸化物粉末を添加する方法（特開昭55-144421号）、これを含まない混合塩化物水溶液に亜鉛等の酸化物等を混ぜてスラリー化したものを噴霧焙焼する方法（特開平4-206606号）等が開示されており、混合塩化物水溶液を噴霧焙焼する方法で期待された利点は大きく損なわれている。

【0011】一方コストは高くなるが、噴霧ノズルに二流体ノズル等を用いて噴霧液滴が微細になるようにし、さらに投入熱量を多めにして焙焼温度を高めを保つことや反応を早く終わらせること、焙焼終了後は急冷することなどにより、組成比の変化が問題にならない程度まで残留塩素を低減できることも開示されている（特開平5-51218号、特開平5-330828号、特開平6-244015号、特開平7-89728号）。

【0012】ところがこの方法で製造された複合酸化鉄微粒子は、例えば平均粒径が0.1 μ m以下であったり（特開平6-293521号）、比表面積が15~25 m^2/g であり（特開平7-89728号など）、非常に粒度の細かいものであった。このような細かい複合酸化鉄を必要とする用途も存在するが、一般的には平均粒径が0.1 μ m以下のものは使いにくく、特に成形密度を高くするためには特殊な方法が必要である。このような理由でこれらの粒度の細かいものは使用に耐えるものではなかった。

【0013】これに対して製品複合酸化鉄微粒子の粒度を大きくするために、脱塩素を兼ねた熱処理中に焼結粒成長させ、その後粉碎して使用する方法が提案されているが（特開平5-343220号）、これでは従来の乾式法よりもむしろ工程数が増えコストが高くなってしまふ。

【0014】また、特開平5-279044号には比表面積が小さい（つまり粒度が大きい）焙焼品が得られることが示されているが、比表面積のような平均的な情報として満足する値であっても、電子顕微鏡で観察すると、ほとんどの粒子は0.1 μ m以下の微粒子でそれに混じって5~10 μ mの粗大粒子が少量存在しているものであることが多かった。この場合にはほとんどが微粒子であるために、成型密度が高くないだけでなく、粗大粒子の存在が焼成時に異常粒成長の原因となり、これも使用に耐えるものではない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、磁気特性が良好でしかも、粒度が大きくかつ均一な複合酸化鉄微粒子およびそ

の製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らが混合塩化物水溶液を原料として複合酸化鉄微粒子を製造する方法を開発してきた中で、やはり前述したような問題が生じた。すなわち、前述の特公昭47-11550号公報に示された方法に基づいて条件設定することにより、所望量の亜鉛を含み、なおかつ残留塩素分の少ない複合酸化鉄微粒子を製造する条件が把握されてきている。しかしながらこの場合、粒度が細かくなってしまい実用的でないものになってしまう。また粒度の大きなものを製造しようとすると粗大粒子が混ざってしまい品質上大きな問題となってしまふ。

【0017】この点について本発明者らが検討した結果、このような問題が生じるのは、反応の素過程に関して、ルスナー法やドラボー法といった通常の酸化鉄焙焼プロセスと同じと認識してきたことが最大の原因であると考えた。例えば、上述した粗大粒子はヘマタイト結晶に Mn_2O_3 が固溶しているものであって、亜鉛がほとんど含まれていないことが確認されたが、このような通常の酸化鉄焙焼プロセスでは現れない現象の原因については従来考察されていなかったが、このような現象を考察することが重要であると考えた。

【0018】そしてこのような噴霧焙焼法が、原理的に見て高品質のソフトフェライト原料用複合酸化鉄粉末を製造できるはずであるとの立場から、この製造プロセスの本質を徹底的に解明した。また安価なソフトフェライト用原料を提供するために、コスト削減の限界を追及する試験を繰り返した。その結果、画期的な複合酸化鉄微粒子を工業規模で製造することに成功した。

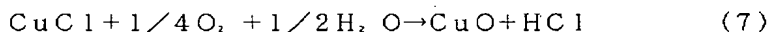
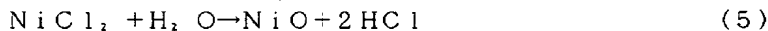
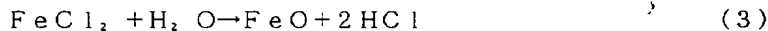
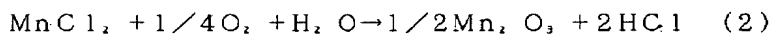
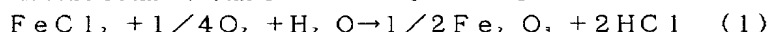
【0019】すなわち、水溶液に微量の塩酸を添加するとともに、燃料ガスを強還元性のガスとし、焙焼条件を制御して酸化反応する際に気相成長させれば特性が極めて良好でしかも適度な粒度を有する複合酸化鉄微粒子を安価に得られることを見出した。

【0020】本発明はこのような知見に基づいてなされたものであって、第1に、気相成長により得られた、鉄、ならびにマンガン、亜鉛、ニッケルおよび銅のうち一種または二種以上の金属の複合酸化鉄微粒子であって、平均粒径が0.1 μ m以上であり、その微粒子の飽和磁化値の、その微粒子を焼結して得られるフェライトの飽和磁化値に対する比が70%以上であることを特徴とする気相成長複合酸化鉄微粒子を提供するものである。

【0021】第2に、塩化鉄水溶液とマンガン、亜鉛、ニッケル、銅のうち一種または二種以上の金属塩化物水溶液とを混合して得られた原料液を噴霧し、噴霧された液滴に燃料ガスの燃焼炎の熱を直接与えることにより酸化反応させるとともに気相成長させて複合酸化鉄微粒子を製造する方法であって、前記金属塩化物水溶液を所定

の割合で混合した後に塩酸を添加し、混合塩化物水溶液を調整する工程と、燃料ガスを内側部から噴射し、燃焼用空気をその外側から噴射するバーナーによって燃焼炎を形成するとともに、この燃焼炎の中心に、この燃焼炎の方向と実質的に同方向に前記混合塩化物水溶液を噴霧する工程と、これにより生成した微粒子、燃焼ガス、反応生成ガスからなる混合流に、希釈冷却用空気を吹き込み、微粒子が流路内壁に付着または堆積することを防ぎつつ混合流を回収部へ導入する工程と、400℃以上600℃以下の範囲の温度で前記混合流の固気分離を行い、ガス流から製品となる微粒子を分離回収する工程と、を具備し、前記燃料ガスは水素を含む強還元性のガスであり、燃焼用空気量は理論燃焼空気量より過剰であり、燃焼炎および液滴噴霧状態を制御することにより、前記噴霧液滴の水分が燃焼炎の内側の還元性雰囲気の中で実質的に完全に蒸発されて塩化物となり、この塩化物が略完全に蒸発してから燃焼炎の外側の酸化性雰囲気部分に達し、その中の酸素と水蒸気により酸化反応する際に、気相成長によって複合酸化鉄微粒子が生成されることを特徴とする気相成長複合酸化鉄微粒子の製造方法を提供するものである。

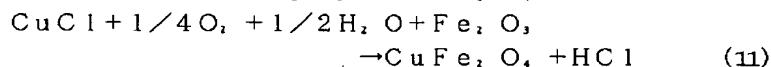
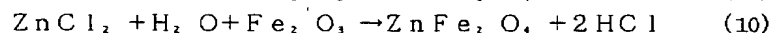
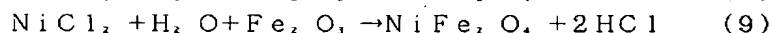
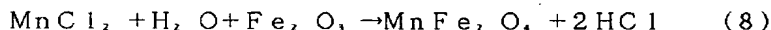
【0022】第3に、塩化鉄水溶液とマンガン、亜鉛、ニッケル、銅のうち一種または二種以上の金属塩化物水溶液とを混合して得られた原料液を噴霧し、噴霧された*



(1)と(2)の各反応の自由エネルギー変化を温度に対してプロットしたグラフを図1に示す。鉄、マンガン共に塩化物が固相または液相でも酸化することが予想される。特に鉄は低温でわずかに酸素が存在すれば、その量に応じて酸化すると考えられる。

【0026】(3)から(6)の各反応については図2に示す。鉄は塩化物が固相または液相ではかなり高い温度まで酸化しないことになり、実際には蒸発が先に起こってしまい、気相から酸化反応することが予想される。マンガンとニッケルもほぼ同様で固相または液相では酸化せず、蒸発した後に酸化する。また亜鉛は非常に酸化しにくい、蒸気圧が高いため低温で蒸発し、気相からの酸化反応は多少起こるものと予想される。

※



(8)から(11)までの反応の自由エネルギー変化を

*液滴に燃料ガスの燃焼炎の熱を直接与えることにより酸化反応させるとともに気相成長させて得られた気相成長複合酸化鉄微粒子であって、平均粒径が0.1μm以上であり、その微粒子の飽和磁化値の、その微粒子を焼結して得られるフェライトの飽和磁化値に対する比が70%以上であることを特徴とする気相成長複合酸化鉄微粒子を提供するものである。

【0023】次に、本発明を完成するに至った検討結果および実験結果について説明する。ここで、反応の素過程を推定するために熱力学的検討、熱天秤試験、素反応ピーカー試験を行い、さらに得られた複合酸化鉄微粒子については、化学分析、比表面積測定のほか電子顕微鏡観察、EDX、X線回折、粉体のままとそれを焼成したものの飽和磁化値測定等を行った。

【0024】1. 熱力学検討

系内に投入する金属元素として、鉄の他に銅、マンガ、ニッケル、亜鉛を考える。混合したそれぞれの塩化物が酸化反応し複合化する場合、すなわちスピネル結晶になる場合、スピネルの3価の位置に入るのは鉄だけであり、2価の位置には鉄を含む全ての金属が入る。また3価の酸化物になり得るのは鉄とマンガンだけである。さらに反応後のガスには塩素Cl₂が全く検出されないことから、考慮すべき反応式は次の7本である。

【0025】

※【0027】(7)の反応については図3に示す。銅の場合は1価の塩化物が安定であり、2価の酸化物になるためには酸素が必要である。塩化銅は沸点が1400℃以上だが、低温でも蒸気圧が高いため蒸発し易く、酸素があれば容易に気相から酸化すると予想される。

【0028】さらに、3価の酸化鉄と2価の各酸化物はそれぞれ独立しているわけではなく、スピネル結晶になるのであるから、次の4本の反応式についても検討した。すなわち、3価の酸化鉄が先に存在するときに、他の金属塩化物が酸化反応によって酸化鉄と共にスピネルを生成する反応である。

【0029】

図4に示す。それぞれ単独の酸化物になる反応よりも起

こりやすくなっているが、特に亜鉛については蒸発した温度で自由エネルギー変化が負になっている。実際にはさらに複雑な多成分系のスピネル結晶になっているはずであるが、熱力学データからの検討はこの程度が限界である。

【0030】2. 熱天秤試験

*

	不 活 性 ガ ス 中		空 気 中
	蒸 発 温 度 (°C)	残 留 物	残 留 物
$\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	650	少量の酸化物	80%相当の酸化物
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	750	無 し	無 し
$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	750	少量の酸化物	80%相当の酸化物
$\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	450	無 し	無 し
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	650	無 し	無 し
FeCl_2 (無水)		無 し	—
NiCl_2 (無水)		無 し	—

【0032】不活性ガス中ではほぼ予想した温度で蒸発を始めていたが、鉄とニッケルは終了後に必ず少量の酸化物を生成していることが確認された。また、鉄とニッケルは空気中においてはほとんど蒸発せず、大半が酸化した。マンガン、亜鉛、銅はいずれの場合もきれいに蒸発して無くなっていた。

【0033】鉄とニッケルについては、無水塩化物を使用し、不活性ガス中での昇温試験も行ったが、この場合にはマンガンおよび銅と同じく、きれいに蒸発して無くなった。

【0034】鉄とニッケルの塩化物については、酸素が※

* 各塩化物の水和物を熱天秤にかけ、不活性ガス中および空気中で昇温試験を行った。これらの結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

※なくても結晶水と反応して酸化してしまうことがわかった。またマンガンと銅の塩化物は空気中で加熱しても、酸化せずに蒸発してしまうことがわかった。

【0035】3. 素反応ビーカー試験

まず、図5に示す管状炉で塩化鉄水和物の酸化をさせる試験を行った。塩化鉄の水和物を石英ポートに入れ、さらにこのポートを石英管に入れて、空気60%、水蒸気40%のガスを流通して加熱昇温し、酸化物を作成する試験を行った。この結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

	昇 温	S E M 観 察	E D X + X R D
$\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	・100 °C/min	・0.3 μm 程度	
	・急 激	・5-10 μm の粗大粒子が多い	
$\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	・急 激	・5-10 μm の粗大粒子が多い	・α-Fe ₂ O ₃ に Mn ₂ O ₃ が固着

【0037】800°Cまでの昇温を100°C/分で行ったものは電子顕微鏡観察の結果平均粒径が0.3 μmであったのに対して、既に800°Cになっている石英管にポートを挿入して急激に昇温したものは5から10 μmの粗大粒子になっていた。

【0038】また、塩化鉄水和物とマンガン水和物を混ぜて石英ポートに入れて行った実験でも全く同じ結果となり、この場合X線回折とEDX分析により、Mn₂O₃ がヘマタイト結晶に固溶したものであることが推察された。このことから粗大粒子が生成するのは塩化鉄の水

和物が急熱されることが原因であることがわかった。

【0039】次に、同じ装置で酸化しやすい塩化物の酸化を抑える試験を行った。塩化鉄および塩化ニッケルの水和物を石英ポートにいれ、さらにこのポートを石英管にいれて水素95%、塩化水素5%のガスを流しながら環状炉で加熱昇温する試験をそれぞれ行った。この結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

	水素95%	水素40%	水素30%
$\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	無し	無し	少量のスポンジ状酸化物鉄
$\text{NiCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	無し	無し	無し
$\text{CuCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	金属銅の膜	無し	無し

【0041】どちらも極くわずかな酸化物が残ったものの、重量を測定できるほどではなく、ほとんどの塩化物は蒸発して無くなった。つまり、還元性でなおかつ塩化水素の存在する雰囲気では塩化物の酸化をほとんど抑えることができることが確認された。比較のために水素40%、窒素55%、塩化水素5%と水素30%、窒素65%、塩化水素5%についても同じ実験を行ったが、水素が30%の結果で塩化鉄水和物の場合に酸化物がポート内にスポンジ状に残り、水素の濃度は40%以上であることが好ましいことが確認された。

【0042】また、塩化銅の場合には水素95%では一部金属銅に還元されてしまい、銅を含む系では水素分圧を下げる必要があることもわかった。

4. 複合反応ビーカー試験

図6に示す装置で気相成長による酸化反応を試験した。無水塩化鉄と酸化しにくい金属塩化物の無水物をそれぞれ窒素中に蒸発させ、水蒸気を含んだ空気で酸化させ、気相で発生する微粒子を石英ウールで捕集した。この結果を表4に示す。

【0043】

【表4】

	酸素濃度(%)	XRD
$\text{FeCl}_2 + \text{MnCl}_2$ 1:1	12	スピネル
	5	スピネル
$\text{FeCl}_2 + \text{MnCl}_2$ 3:1	12	スピネル+ヘマタイト
$\text{FeCl}_2 + \text{NiCl}_2$ 1:1	12	スピネル
	5	スピネル
$\text{FeCl}_2 + \text{ZnCl}_2$ 1:1	12	スピネル
	5	ヘマタイト
$\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$ 1:1	12	スピネル
	5	ヘマタイト

【0044】ここで捕集された微粒子はほとんどの場合スピネル結晶のみで、ヘマタイトが共存していたのは一部酸化鉄の蒸発量が大過剰だったケースだけであった。さらに流通させるガスを窒素で希釈して酸素濃度を下げる実験では、酸素濃度が5%以下では塩化亜鉛と塩化鉄の系および塩化銅と塩化鉄の系でスピネルが発生せず、ヘマタイトしか捕集されなかった。

【0045】このことから上記金属塩化物は全て気相で

析出した酸化鉄を核としてその表面でスピネル結晶へと酸化反応すること、およびこの際にガス中にある程度の酸素が必要であることが確認された。また、得られた微粒子は電子顕微鏡観察から、ほぼ完全な球形で平均粒径が0.01μm程度で均一な、典型的気相成長微粒子であることがわかった。

【0046】以上の結果から、粗大粒の生成を防止するためには、塩化物水溶液の水分を蒸発させ、かつ塩化物を蒸発させてから酸化反応を進行させることが必要であること、その際における塩化物の酸化を抑制するためには、塩化物水溶液に適量の塩化水素を添加し、かつ水素を含む強還元雰囲気中で水分を蒸発させればよいこと、および塩化物の酸化反応は、水蒸気および酸素の存在下において、気相で析出した酸化鉄を核とした気相成長により進行し、したがってこの反応を十分に行わせることにより所望の粒度を有する均一な複合酸化鉄微粒子が得られることが導かれる。

【0047】従って、この結果を本発明で前提とする噴霧焙焼法に適用する場合には、上述の結果が反映されるように、反応装置のバーナーと噴霧ノズルの関係、反応温度、炉形状等を最適化したうえで、以下のプロセスによって焙焼を行う。

【0048】(1) 主要金属成分の塩化鉄を所定の割合で混合した水溶液に適量の塩酸を添加し、混合塩化物水溶液を調製する。

(2) 水素などの還元性の強いガスを好ましくは40%以上含んだ燃料ガスを中心部から、燃焼用空気を外側から噴射するように構成されたバーナーで熱源となる層流拡散燃焼炎を形成する。この場合に燃焼炎の内側は還元性雰囲気となり、その外側は酸化雰囲気となる。

【0049】(3) 次にこの燃焼炎の中心に燃焼炎の方向と同方向に混合塩化物水溶液を噴霧する。これによって、噴霧された液滴が、最初、燃焼炎の内側の還元性雰囲気の部分に達し、ここで液滴から水分と塩酸が蒸発した後、乾燥した塩化物が酸化することなく、完全に蒸発する。

【0050】(4) 蒸発した塩化物が燃焼炎の高温部を通過し外側の酸化性雰囲気の部分に出ると、酸素と水蒸気により酸化反応する際に、気相成長により均質な複合酸化鉄微粒子を生成する。この場合に、この酸化反応に必要な酸素は、燃焼用空気量を理論燃焼空気量より過剰にしておくことにより確保される。

【0051】(5) 生成した微粒子は600℃以上の温度では徐々に凝集し焼結するため、燃焼ガス、反応生成

ガスからなる流れに希釈冷却用空気を吹き込み、微粒子が流路内壁に付着または堆積することを防ぎつつ回収部へ導入する。

【0052】(6) 次いで、反応生成ガス中の塩酸蒸気によってマンガンなどの塩化しやすい成分が再塩化されることを防止するため、400～600℃程度の温度で固気分離を行い、混合流から製品となる微粒子を分離回収する。

【0053】以上のようなプロセスを採用することにより、所望の粒度をおよびば理論どおりの組成を有する均一な複合酸化鉄微粒子が得られるのである。この中で、(1)の工程で添加する塩酸の量は0.1%以下ではその効果が顕著ではなく、2%以上になると、雰囲気中の塩酸蒸気分圧が高くなり過ぎて平衡転化率が下がり、また再塩化反応も起こりやすくなる。従って、塩酸量は0.1～2.0%が好ましい。さらに狭い範囲で一層好ましい結果が得られるが、その量は燃焼のガス量と噴霧液量のバランスで決定する必要がある。

【0054】次に(2)の工程において、層流拡散燃焼炎内には未燃の燃料ガスしかないため酸化性雰囲気ではなく、また塩化鉄や塩化ニッケルなどの水分によって酸化してしまう成分も水素と塩酸の蒸気が存在すれば酸化を防ぐことができる。

【0055】(3)の工程により、略完全に塩化物の蒸発が終了するまで塩化物が燃焼炎の内側に存在するようにしておけば、粗大粒子が混入したり、主要成分の組成が理論値からシフトすることがない。またこの条件を満たしていることのみが必要であり、噴霧液滴径や噴霧の拡がり角度、噴霧の吹き出し速度などはこれを満たす範囲で自由に決めることができる。

【0056】この後(4)の工程で塩化物が燃焼炎の外に出てくると、また燃焼に用いられていない酸素、および過剰な酸素が存在するので、まず塩化鉄から酸化が起こり気相中に数分子のクラスターを形成する。そして、これが核となって全ての塩化物がその核の表面で反応し、スピネル単結晶の微粒子へと成長する。このように微粒子が気相反応で析出する場合、得られる微粒子の平均粒径は、核のできやすさ、原料蒸気分圧、反応温度での滞留時間等によって決定することが知られている。これらは燃料ガス量、噴霧液量、炉内の滞留時間などで制御することができる。このようにして、粗大粒子が混入したり主要成分の組成が理論値からシフトしたりしない複合酸化鉄微粒子の一次粒子平均径を自由に作り分けることが可能になり、特にこれまで作ることのできなかつた平均粒径が0.1μm以上の使いやすいいものを作ることができるようになった。

【0057】この場合に、酸化反応に必要な酸素は、上述したように、燃焼用空気量を理論燃焼空気量より過剰にしておくことにより確保されるが、その過剰量は5%以上であることが好ましい。

【0058】このようにして生成された微粒子は500℃以上ではしだいに凝集焼結し、その粉体性状を著しく悪化させる。焼結に要する時間は温度によって異なるが、500℃では60分、550℃では30分、600℃では10分で使用に耐えなくなる。このため少なくとも600℃以下に冷却する必要がある。

【0059】一方、この微粒子は反応生成ガスと共に流れているが、この反応生成ガスには多量の水分と塩酸蒸気を含んでいるため120℃前後の温度の面には濃塩酸が凝縮してしまい、微粒子を瞬時に塩化してしまう。このため水冷などによる冷却はできず、(5)の工程において常温の空気を吹き込み、混合することによって冷却するのが適当である。

【0060】また、400℃未満ではマンガン、亜鉛、銅の反応平衡が塩化側へ傾き、反応速度もある程度速いため、再塩化の影響が無視できない。これについても、空気吹き込みにより、塩酸蒸気分圧を下げることで、400℃以上では再塩化は実用上問題ないレベルに低下させることができる。

【0061】こうしたことから、(6)の固気分離工程では400℃から600℃の範囲で行う必要がある。この条件において固気分離を行うためには、セラミックフィルターが最適である。

【0062】このような方法で製造された複合酸化鉄微粒子は粗大粒子をほとんど含まずに平均粒径0.1μm以上となっているという大きな特徴を持っているが、これはX線回折法での解析結果がスピネル以外のピークを全く持たないということのほか、粉体の飽和磁化値が非常に大きいという際だった特徴がある。

【0063】フェライトの飽和磁化値は、組成によって変化するので、同じ組成で比較する必要がある。そこで、複合酸化鉄微粒子の飽和磁化比を次の様に定義した。

飽和磁化比(%) = (粉体飽和磁化値(emu/g) / 焼成飽和磁化値(emu/g)) × 100

ここで焼成飽和磁化値は、その粉体に一切添加物を混ぜずにプレス成型した後に焼成し、十分に結晶粒を成長させた焼成体の飽和磁化値である。

【0064】本発明の複合酸化鉄微粒子ではこの飽和磁化比が70%以上である。平均粒径が0.1μm未満の細かい微粒子では70%以上にはならず、また平均粒径が大きくても粗大粒子がある程度以上混ざっているとこれまた飽和磁化比が70%以上にはならない。ちなみに一般に用いられる仮焼粉はこの比が10%以下である。

【0065】複合酸化鉄微粒子はソフトフェライトの中間原料となるものであるが、本発明の複合酸化鉄微粒子は粉体の状態でその結晶構造が最終的なフェライトと同一であるだけでなく、磁気特性の面でも最終的な値に近いので、成形するだけでもフェライトになるといっても過言ではない。実際には焼成しないと密度が十分に上昇

しないが、焼成温度パターンは結晶粒の制御のみを考慮すればよく、容易に理想的なフェライトが得られる。

【0066】また成形性についても、平均粒径が0.1 μm 未満のものでは成型密度を高くするために特殊な方法が必要であったが、本発明の複合酸化鉄微粒子では通常の成型方法で容易に成形密度を高くすることができる。

【0067】さらに、粗大粒子が多く混ざっている場合には焼成時に異常粒成長を起こし磁気特性を悪化させる原因となるが、本発明の複合酸化鉄微粒子においては異常粒成長は全く生じず、常に均一な結晶粒を持つフェライトが製造できる。

【0068】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について説明する。図7は本発明の実施に用いられる焙焼反応炉である。炉体1の上部にはバーナー2が設けられている。バーナー2は略円柱状をなし、その中央部には上下に貫通する塩化物混合水溶液通路3が形成されており、その下端には噴霧ノズル4が設けられている。バーナー2の塩化物混合水溶液通路3の周囲には複数の燃料ガス通路5が形成されており、さらにその外側には複数の燃焼用空気通路6が設けられている。

【0069】このように構成される焙焼反応炉においては、燃料ガス通路5から噴出された燃料ガスと燃焼用空気通路6から噴出された空気とによって燃焼炎7を形成する。それと共に、主要金属成分の塩化鉄を所定の割合で混合した水溶液に適量の塩酸を添加して混合塩化物水溶液を調製し、その水溶液を塩化物混合水溶液通路3に通流させて、噴霧ノズル4から燃焼炎7の中心にその放射方向と同じ方向に沿って噴霧させる。

【0070】ここで、燃料ガスは40%以上の水素を含む強還元性のガスであり、燃焼用空気量は理論燃焼空気量よりも過剰となっており、燃焼炎7の内側部分8は還元雰囲気、外側部分9は酸素および水蒸気により酸性雰囲気となっている。

【0071】そして、燃焼炎および液滴噴霧状態を制御することにより、燃焼炎7の内側部分8において噴霧液滴の水分を完全に蒸発させて塩化物とし、かつこの塩化物を略完全に蒸発させる。

【0072】蒸発した塩化物が酸性雰囲気の外側部分9に達すると、酸素と水蒸気とにより酸化反応が生じるが、この際に気相成長により複合酸化鉄微粒子が形成される。気相成長の場合、粒径は原料蒸気の分圧、反応温度での滞留時間等によって決定されるから、燃料ガス量、噴霧液量、炉内の滞留時間によりこれらを制御することにより、平均粒径が0.1 μm 以上の複合酸化鉄微粒子を得ることができる。

【0073】次に、このようにして生成された複合酸化鉄微粒子、燃焼ガス、反応生成ガスからなる混合流を図7に示す反応炉の下流側に設けられている回収部（図示

せず）へ導入し、400～600℃の範囲の温度でセラミックフィルターにより混合流の固気分離を行い、ガス流から製品となる微粒子を分離回収する。このようにして、平均粒径が0.1 μm 以上で飽和磁化比が70%以上の均一な複合酸化鉄微粒子が得られる。

【0074】

【実施例】マンガン亜鉛系用複合酸化鉄微粒子の製造例を以下に示す。各塩化物の水溶液を混合して、 $\text{FeCl}_3 : \text{MnCl}_2 : \text{ZnCl}_2$ のmol比が、71.5 : 23.0 : 5.5となり、総塩化物濃度が140 g/lになるように調整し、さらに塩酸を加え、HCl濃度を2 g/lに調整したものを原料液として使用した。反応炉の上部に取り付けた、燃料ガス通路を内側に燃焼用空気通路を外側に配置したバーナーで、水素60%を含み、発熱量が約5000 kcal/Nm³のガスを燃料ガスとして燃焼させ、拡散燃焼炎を形成した。燃焼用空気は理論燃焼空気量の5%増しとした。

【0075】このバーナーの中心から燃焼炎と同方向に原料液を120 l/hで噴霧することにより反応を生じさせた。以上のような実施例に対し、比較例1では捕集温度を低くし、比較例2では燃料ガスおよび燃焼用空気を3割減らし、比較例3では燃料ガスおよび燃焼用空気を5割増して複合酸化鉄微粒子を製造した。その際の温度条件、ならびに生成された粒子の粒径および飽和磁化比を表5に示す。

【0076】

【表5】

	反応炉温度	捕集温度	平均粒径	飽和磁化比
実施例	950℃	500℃	0.11 μm	85%
比較例1	950℃	350℃	0.12 μm	65%
比較例2	800℃	500℃	0.15 μm	40%
比較例3	1200℃	500℃	0.07 μm	80%

【0077】反応炉温度を950℃に保ち、捕集温度を500℃にした実施例においては、平均粒径が0.11 μm で粒度分布が比較的狭い微粒子が得られた。この実施例では飽和磁化比が非常に高く、85%にも達した。金属元素の組成比はFe : Mn : Znが原子数比で71.0 : 22.9 : 6.1と原料液に対して亜鉛が約1割増加した。これは反応炉内に理論生産量に対して重量比で約10%相当の付着が発生し、この付着物中に亜鉛が含まれないために製品の亜鉛濃度が高くなってしまったものである。気相成長法の場合には、拡散が速いため、積極的な付着防止策を施さない限り、反応炉内壁にある程度の付着が発生する。逆に冷却用希釈空気の効果で捕集フィルターへの導入路では運転の初期に少量の付着が発生するだけであった。

【0078】比較例1では捕集温度が低いために再塩化反応が著しく多く起こり、製品中の塩素濃度は6%にも

なった。塩化物がこれほど多いと全く使用できないが、このような場合にも飽和磁化比が低くなっているの、飽和磁化比による複合酸化鉄の評価は精度が高いといことができる。

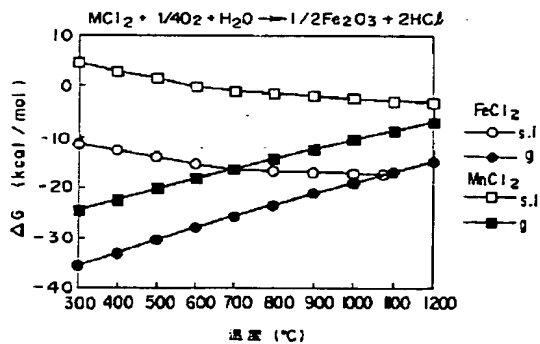
【0079】燃料ガスおよび燃焼用空気を3割減らした比較例2では、反応炉温度が比較的低く、また燃焼炎も小さいため、燃焼炎内で塩化物の蒸発が完了せず、気相成長でない粗大粒子が製品中に多く混入した。この場合には、平均粒径は大きくなるが、飽和磁化比が極端に低くなった。

【0080】比較例3は、燃料ガスおよび燃焼用空気を5割増やすことにより、反応炉温度を高くするとともに、塩化物が蒸発した後の蒸気分圧を下げた例である。この場合の製品は飽和磁化比も高く、電子顕微鏡観察では粒度分布の狭い非常に均一な微粒子であった。しかし平均粒径が小さいために、造粒時のスラリー粘度が1000 mPa・s以上となり、実用的なフェライト中間原料ではなかった。一方、実施例の製品は、スラリー濃度50 wt%、分散剤0.3 wt%、バインダー1.5 wt%の条件で、スラリー粘度が55 mPa・sであった。

【0081】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、磁気特性が良好でしかも、粒度が大きくかつ均一な複合酸化鉄微粒子およびその製造方法が提供される。具体的には、平均粒径が0.1 μm以上で飽和磁化比が70%以上の均一な複合酸化鉄微粒子が得られる。 *

【図1】



*【図面の簡単な説明】

【図1】フェライトを生成する際に考慮すべき反応式の自由エネルギー変化を温度に対してプロットしたグラフ。

【図2】フェライトを生成する際に考慮すべき反応式の自由エネルギー変化を温度に対してプロットしたグラフ。

【図3】フェライトを生成する際に考慮すべき反応式の自由エネルギー変化を温度に対してプロットしたグラフ。

【図4】フェライトを生成する際に考慮すべき反応式の自由エネルギー変化を温度に対してプロットしたグラフ。

【図5】素反応ピーカー試験を説明するための図。

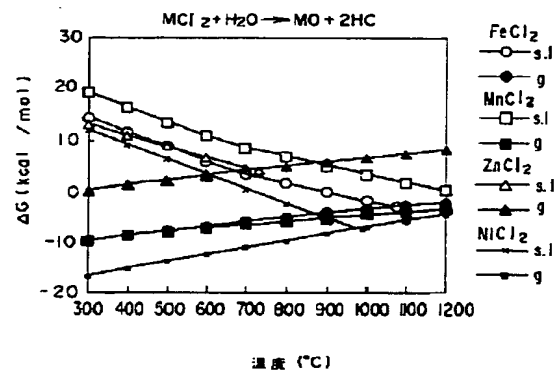
【図6】複合反応ピーカー試験を説明するための図。

【図7】本発明を実施するための焙焼反応炉の概略構成を説明するための図。

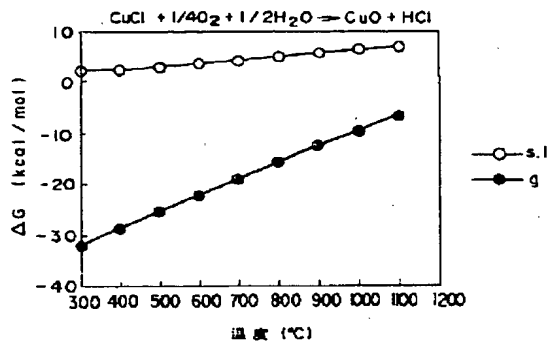
【符号の説明】

- 1 …… 炉体
- 2 …… バーナー
- 3 …… 塩化物混合水溶液通路
- 4 …… 噴霧ノズル
- 5 …… 燃料ガス通路
- 6 …… 燃焼用空気通路
- 7 …… 燃焼炎
- 8 …… 内側部
- 9 …… 外側部

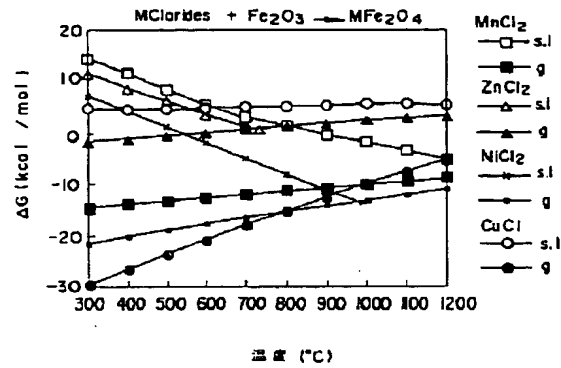
【図2】



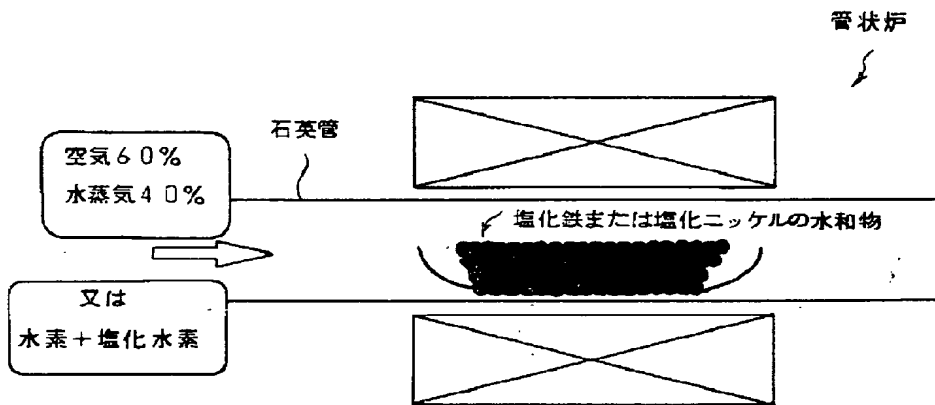
【図3】



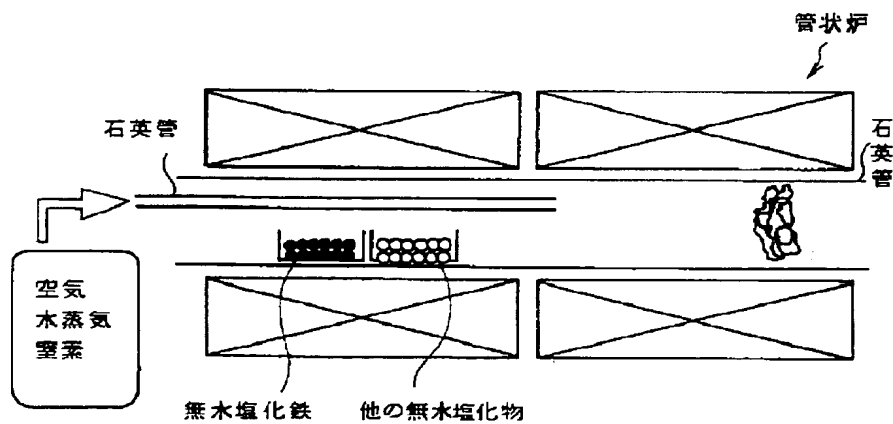
【図4】



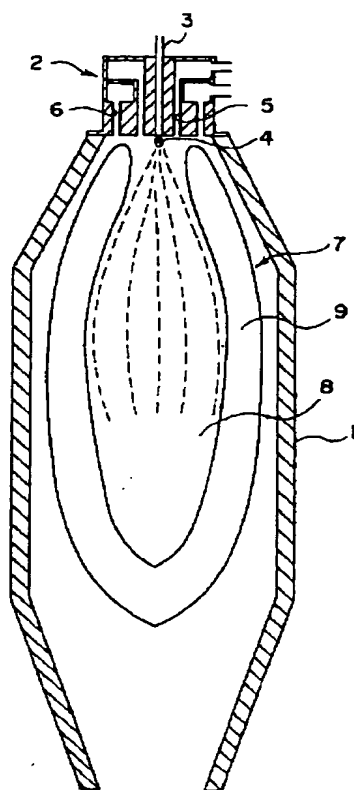
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 F 1/34

技術表示箇所

B

(72)発明者 渋谷 佳樹

東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 鋼
管鋳業株式会社内

(72)発明者 井上 辰雄

東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 鋼
管鋳業株式会社内

(72)発明者 坂口 央

東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 鋼
管鋳業株式会社内

